

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 750 048**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **96 07776**

⑤1 Int Cl⁶ : A 61 K 7/13, C 07 D 487/04 // (C 07 D 487/04, 231:38,
239:50)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 21.06.96.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 26.12.97 Bulletin 97/52.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL SOCIETE ANONYME —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : TERRANOVA ERIC, FADLI AZIZ et
LAGRANGE ALAIN.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : L'OREAL.

⑤4 COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES DERIVES PYRAZOLO-(1, 5-A)-PYRIMIDINE, PROCEDE DE TEINTURE, NOUVEAUX DERIVES PYRAZOLO-(1, 5-A)-PYRIMIDINE ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION.

⑤7 L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins un dérivé pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine particulier, le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition, de nouveaux dérivés pyrazolo[1,5-a]-pyrimidine ainsi que leur procédé de préparation.

FR 2 750 048 - A1



BEST AVAILABLE COPY

**COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES
DERIVES PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDINE, PROCEDE DE TEINTURE, NOUVEAUX
DERIVES PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDINE ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION**

5

L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins un dérivé pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine à titre de base d'oxydation, le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition, de nouveaux dérivés pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine ainsi que leur procédé de préparation.

10

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés

15

généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

20

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiaphénols et certains composés hétérocycliques.

25

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

30

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée, présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

35

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine. Ils doivent également présenter une bonne stabilité chimique dans les formulations. Ils doivent présenter un bon profil toxicologique.

40

Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet DE 4 029 324, d'utiliser certains dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, pouvant être substitués par des radicaux alkyls en C₁-C₄ en position 4, 5 et/ou 6, comme coupleurs pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

45

Il a été proposé aussi dans la demande de brevet DE 4 133 957, d'utiliser certains dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine appartenant à la famille des tétrahydro pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine comme précurseurs de colorant d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

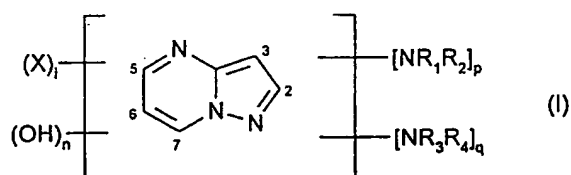
50

La demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, une nouvelle famille de dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I)

- définie ci-après, pour partie nouveaux en soi, pouvant convenir pour une utilisation comme précurseurs de colorant d'oxydation, mais en outre permettant d'obtenir des compositions tinctoriales qui conduisent à des colorations puissantes et qui présentent une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Enfin, ces composés s'avèrent être aisément synthétisables et sont chimiquement stables. Ils présentent un bon profil toxicologique.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

- L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) ci-dessous à titre de base d'oxydation et/ou un de ses sels d'addition avec un acide ou avec une base et/ou une de ses formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique :



dans laquelle :

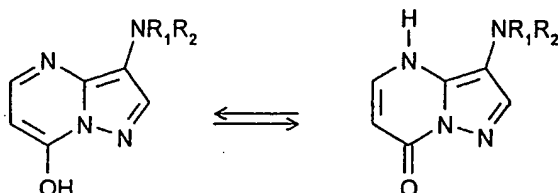
- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 désignent, identiques ou différents un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical (C_1-C_4) alcoxy alkyle en C_1-C_4 , un radical amino alkyle en C_1-C_4 (l'amine pouvant être protégée par un acétyle, un uréido, un sulfonyl), un radical (C_1-C_4) alkyl amino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)$ alkyl] amino alkyle en C_1-C_4 (les dialkyls pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy (C_1-C_4) alkyl- ou di-[hydroxy (C_1-C_4) alkyl]-amino alkyle en C_1-C_4 ;
- les radicaux X désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical amino alkyle en C_1-C_4 , un radical (C_1-C_4) alkyl amino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)$ alkyl] amino alkyle en C_1-C_4 (les dialkyls pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy (C_1-C_4) alkyl ou di-[hydroxy (C_1-C_4) alkyl]amino alkyle en C_1-C_4 , un radical amino, un radical (C_1-C_4) alkyl- ou di- $[(C_1-C_4)$ alkyl]-amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;
- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
- p vaut 0 ou 1 ;
- q vaut 0 ou 1 ;
- n vaut 0 ou 1 ;

sous réserve que :

- (i) la somme $p + q$ est différente de 0 ;
- (ii) lorsque $p + q$ est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes NR_1R_2 et NR_3R_4 occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

- (iii) lorsque $p + q$ est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe NR_1R_2 (ou NR_3R_4) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7).

- 5 Lorsque les composés de formule (I) sont tels qu'ils comportent un groupe OH sur l'une des positions 2, 5 ou 7 en α d'un atome d'azote, il existe un équilibre tautomérique représenté par exemple par le schéma suivant :



- 10 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates. Les sels d'addition avec une base utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment
- 15 ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

Parmi les dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I), utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions conformes à l'invention, on peut notamment citer :

- 20 - le pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - le 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - le pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 - le 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol
 25 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol
 - le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol
 - le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol
 - le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
 - le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
 30 - le 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - le 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - le 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu' il existe un équilibre tautomérique.

35

Les dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de l'invention de formule (I) peuvent être préparés selon des méthodes connues et décrites dans la littérature. On pourra se reporter à titre d'exemples aux références suivantes:

- 40 Les dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de l'invention de formule (I) peuvent être préparés par cyclisation à partir d'un aminopyrazole selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY
 45 - R. Vishdu, H. Navedul, *Indian J. Chem.*, 34b (6), 514, 1995.
 - N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, *Arch. Pharm.*, 320, 240, 1987.
 - R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, *J.*

Med. Chem., 25, 235, 1982.

- T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, *J. Med. Chem.*, 20, 296, 1977.

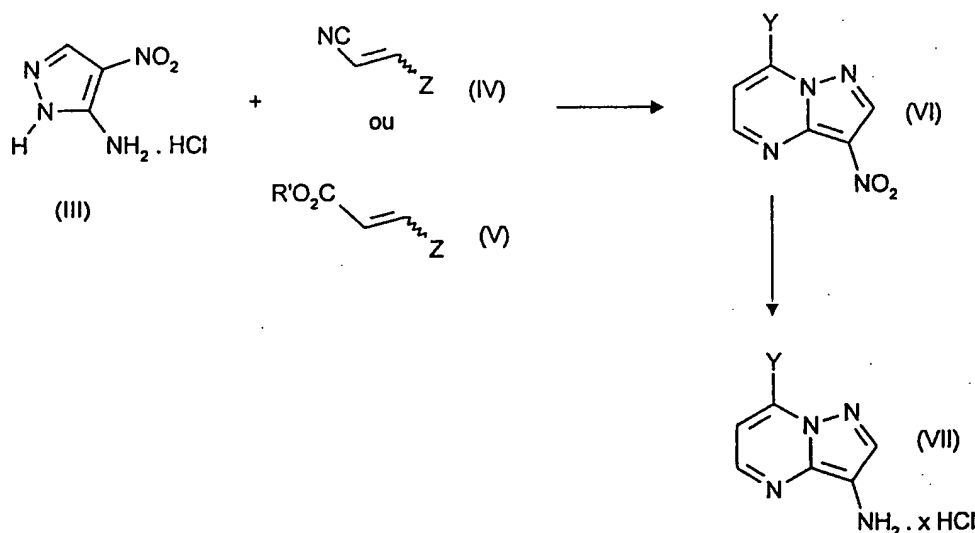
- US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

- 5 Les dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) de l'invention peuvent être préparés par cyclisation à partir d'hydrazine selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- 10 - A. McKillop et R.J. Kobilecki, *Heterocycles*, 6(9), 1355, 1977.
 - E. Alcade, J. De Mendoza, J.M. Marcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, *J. Heterocyclic Chem.*, 11(3), 423, 1974.
 - K. Saito, I. Hori, M. Higarashi, H. Midorikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47(2), 476, 1974.

15

A titre d'illustration, les dérivés de 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) de l'invention peuvent, par exemple, être préparés suivant le procédé décrit au schéma 1.

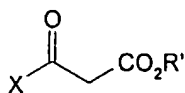


20

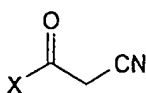
Schéma 1

- 25 Le chlorhydrate de 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine (III) (préparé selon H. Dorn et H. Dilcher, *Liebigs Ann.Chem.*, 707, 141, 1967) peut être cyclisé en présence d'un dérivé d'acrylonitrile (IV) (Z=MeO, EtO ou Me₂N) ou d'un acrylate (V) (Z=MeO, EtO ou Me₂N; R'= alkyle C₁-C₄, aryle) pour conduire aux pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de structure (VI) (Y=NH₂,OH). Cette réaction peut être faite en s'inspirant de la méthode de G. Mühlmei, R. Hanke et E. Breitmaier décrite dans *Synthesis*, 673, 1982. La liste des dérivés qui peuvent être cyclisés avec le 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine (III) n'est pas limitée aux seuls dérivés d'acrylonitrile et d'acrylate. On peut citer par exemple les dérivés de β-céto ester (VIII) (X possède la même définition que pour les X de la formule précédente (I); R'= alkyle C₁-C₄, aryle), de β-céto nitrile (IX) (X possède la même définition que pour les X de la formule précédente (I)) ou encore de β-cyano acétal (X) (R' = alkyle C₁-C₄) sans être limitatif.

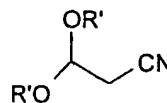
35



VIII



IX



X

Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de structure (VI) peut être ensuite réduits selon des procédés connus (R. Hemmer, W. Lürken, dans *Houben-Weyl*, "Methoden der Organischen Chemie", vol.E16d, p 815ff.). On préférera utiliser des métaux comme le palladium (Pd), le platine (Pt) ou le nickel (Ni) en présence de donneur d'hydrogène comme le formiate d'ammonium, l'acide formique ou encore le cyclohexène à la place de l'hydrogène (S.Ram, R.E. Ehrenkauf, *Synthesis*, 91, 1988). On pourra également utiliser des métaux comme le zinc (Zn), l'étain (Sn) ou le fer (Fe) en milieu acide tel que l'acide chlorhydrique aqueux ou l'acide acétique aqueux, éventuellement avec addition d'un solvant organique comme le méthanol, l'éthanol ou le tétrahydrofurane.

Le ou les dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) ci-dessus représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

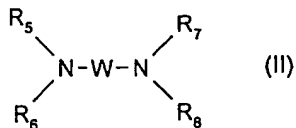
Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



5 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₅, R₆, R₇ et R₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

10 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et des bases hétérocycliques différentes des dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) utilisés conformément à l'invention.

15 Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-n-propyl paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 20 N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-amino N-(β-méthoxyéthyl) aniline, les paraphénylènediamines décrites dans la demande de brevet français FR 2 630 438, et leurs sels d'addition.

25 Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-amino phényl) tétra-méthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylène-diamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) 30 éthylènediamine, et leurs sels d'addition.

35 Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxy-méthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition.

40 Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition.

45 Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques différents des dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) utilisés conformément à l'invention, et leurs sels d'addition.

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition

tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

- 5 Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

- 10 Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques et leurs sels d'addition.

- 15 Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, l' α -naphтол, le 20 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole et leurs sels d'addition.

- 25 Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

- 30 La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents 35 opacifiants.

- 40 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

- 45 La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

- 50 L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration

désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant. La composition tinctoriale peut éventuellement contenir des catalyseurs d'oxydation, afin d'accélérer le processus d'oxydation.

- 5 Selon une première forme de mise en oeuvre du procédé de l'invention, la coloration des fibres peut être effectuée sans addition d'un agent oxydant, au seul contact de l'oxygène de l'air.

- 10 Selon une deuxième forme de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

- 15 Selon cette deuxième forme de mise en oeuvre du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer
20 une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

- 25 L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

- 30 Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et
35 tels que définis précédemment.

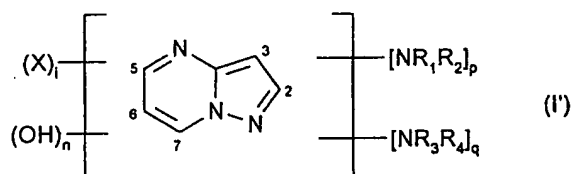
- La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

- 40 La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

- 45 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus.
50 Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Certains composés de formule (I), utilisés à titre de base d'oxydation dans le cadre de la présente invention, sont nouveaux et, à ce titre, constituent un autre objet de l'invention.

- 5 Ces nouveaux dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, leurs sels d'addition avec un acide ou une base et leurs formes tautomères lorsqu'il existe un équilibre tautomérique répondent à la formule (I') suivante :



10

dans laquelle les radicaux R₁, R₂, R₃, R₄, X, i, n, p et q ont les mêmes significations que celles indiquées précédemment dans la formule (I), à l'exception des composés suivants :

- 15 - le pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-6,7-diamine ;
 - le 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - le 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - le 2, 5, N 7, N 7-tétraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - le 2,3-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-6,7-diamine ;
 - le 6-amino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol et de leurs sels d'addition.

20

Parmi les nouveaux composés de formule (I'), on peut notamment citer :

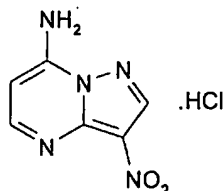
- le pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine
 - le 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - le pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 25 - le 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol
 - le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol
 - le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol
 30 - le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
 - le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
 ainsi que leurs sels d'addition et leurs formes tautomères lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

- 35 Les dérivés de pyrazolo-[1,5]-pyrimidine de formule (I) ainsi que leurs sels d'addition et leurs formes tautomères tels que définis ci-dessus peuvent également être utilisés comme base d'oxydation dans et pour la préparation de compositions destinées à la photographie ou à l'imagerie chimique.

- 40 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLE 1: DICHLORHYDRATE DE PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDINE-3,7-DIAMINE

- 5 **1^{ère} étape:** CHLORHYDRATE DE 3-NITRO-PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDIN-7-YLAMINE



- 10 On introduit dans un ballon tricol de 500 cc muni d'une agitation mécanique et équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre, 50 g de chlorhydrate de 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine (préparé selon H. Dorn et H. Dilcher, Liebigs Ann.Chem., 707, 141, 1967), 35 g de β -éthoxy acrylonitrile et 250 cc d'acide acétique. On porte le milieu au reflux pendant 4h30'. On refroidit vers 40°C puis on filtre le précipité. On le reprend sous agitation dans
- 15 300 cc d'éther éthylique. On filtre à nouveau le précipité, on le lave sur le filtre avec 100 cc d'éther éthylique et on le sèche sous vide et sur anhydride phosphorique. On obtient 61,3 g de chlorhydrate de 3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamine sous forme de poudre jaune. (Rendement = 93%)
- 20 RMN (DMSO d6): 6,70 (d; 1H) ; 8,34 (d; 1H) ; 8,99 (s; 1H) ; 9,56 (s; NH₂) ; 11,96 (s; NH⁺)

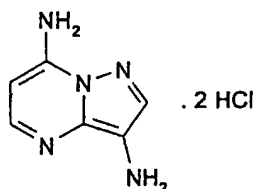
ANALYSE ELEMENTAIRE: C₆ H₅ N₅ O₂ . HCl

PM=215,6

	C	H	N
Calculée (%)	33.43	2.81	32.48
Trouvée (%)	34.09	2.89	32.53

25

2^{ème} étape: DICHLORHYDRATE DE PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDIN-3,7-DIAMINE



- 30 On introduit dans un ballon tricol de 1000 cc muni d'une agitation magnétique et équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre, 30 g de chlorhydrate de 3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamine, 7 g de palladium sur charbon à 10%, 85 g de cyclohexène et 600 cc d'acide acétique. On porte le milieu au reflux pendant 4h30', puis on filtre le catalyseur sur célite. On reprend ce catalyseur imprégné de produit au reflux de 500 cc d'eau et on
- 35 le filtre de nouveau. Les deux filtrats sont réunis et évaporés. On obtient 40 g de poudre beige. Ce solide est repris dans 55 cc d'acide chlorhydrique concentré et porté au reflux pendant 3h. Le produit est filtré à 15°C et séché sous vide et sur anhydride phosphorique. On obtient 25 g de poudre blanc cassé qu'on recristallise dans 80 cc

d'acide chlorhydrique concentré. On recueille 18 g de dichlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine sous forme de poudre blanche. (rendement=60%).

RMN (DMSO d6): 6,45 (d; 1H) ; 8,36 (d; 1H) ; 8,39 (s; 1H) ; 8,60-11,50 (6H)

5

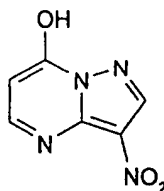
ANALYSE ELEMENTAIRE: $C_6H_7N_5 \cdot 2HCl \cdot 0,5H_2O$

PM=231

	C	H	N
Calculée (%)	31.15	4.32	30,29
Trouvée (%)	31.12	4.29	30.34

10 **EXEMPLE 2: CHLORHYDRATE DE 3-AMINO-PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDIN-7-OL**

1^{ère} étape : 3-NITRO-PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDIN-7-OL



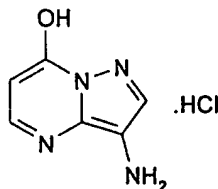
15

On introduit dans un ballon tricol de 50 cc muni d'une agitation magnétique et équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre, 2 g de chlorhydrate de 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine (préparé selon H. Dorn et H. Dilcher, Liebigs Ann.Chem., 707, 141, 1967), 1,55 g de 3-méthoxy acrylate de méthyle et 20 cc d'éthanol absolu. On porte le milieu au reflux pendant 5h, puis on filtre le précipité à chaud. On obtient 1,2 g de solide jaune. Après chromatographie sur gel de silice (MERCK: 230-400 mesh ; AcOEt/MeOH=9/1), on recueille 0.4 g de 3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol sous forme de poudre jaune. (rendement=18%)

20

25 RMN (DMSO d6): 6,19 (d; 1H) ; 7,98 (d; 1H) ; 8,75 (s; 1H) ; 13,10 (OH)

2^{ème} étape : CHLORHYDRATE DE 3-AMINO-PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDIN-7-OL



30

On introduit dans un ballon tricol de 50 cc muni d'une agitation magnétique et équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre, 0,35 g de 3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, 20 cc d'acide acétique, 1,6 g de cyclohexène et 85 mg de palladium à 10%. On porte le milieu au reflux pendant 1h30', puis on filtre le catalyseur sur célite. Après évaporation de l'acide acétique, on reprend le solide obtenu au reflux de 2 cc d'acide chlorhydrique concentré pendant 2h30'. Après évaporation du solvant, on recueille un solide blanc cassé.

35

RMN (D₂O): 5,93 (d; 1H) ; 7,87 (d; 1H) ; 8,04 (s; 1H)

EXEMPLES D'APPLICATION

5

EXEMPLES 1 A 9 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

- 10 On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

[illegible]

(*) support de teinture 1 commun :

	- Ethanol à 96°	9,0 g
	- Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamino pentacétique	0,54 g
5	- Métabisulfite de sodium à 35 %	0,29 g
	- Ammoniaque à 20%	5,0 g
	- Eau déminéralisée qsp	50 g

10 Au moment de l'emploi, on a mélangé chaque composition tinctoriale 1 à 9 avec une quantité de 50 g d'une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids) dont le pH a été ajusté à environ 2,5 avec de l'acide orthophosphorique.

15 Chaque composition résultante a été appliquée immédiatement pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs ou permanents, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

Les mèches de cheveux ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

20

EXEMPLE	pH DE TEINTURE	RESULTAT COLORIMETRIQUE
1	$10 \pm 0,2$	Marron cuivré
2	$10 \pm 0,2$	Irisé rouge
3	$10 \pm 0,2$	Irisé cuivré
4	$10 \pm 0,2$	irisé cuivré
5	$10 \pm 0,2$	Violine irisé
6	$10 \pm 0,2$	Cuivré irisé
7	$10 \pm 0,2$	Irisé rouge
8	$10 \pm 0,2$	Marron cendré
9	$10 \pm 0,2$	Violine

EXEMPLES 10 à 18 DE TEINTURE EN MILIEU ACIDE

25 On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

[illegible]

(*) support de teinture 2 commun :

- 5 - Ethanol à 96° 9,0 g
 - Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamino pentacétique 0,54 g
 - Métabisulfite de sodium à 35 % 0,29 g
 - K_2HPO_4/KH_2PO_4 (0,5M/0,5M) 5,0 g
 - Eau déminéralisée qsp 50 g
- 10 Au moment de l'emploi, on a mélangé chaque composition tinctoriale 10 à 18 avec une quantité de 50 g d'une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids) dont le pH a été ajusté à environ 2,5 avec de l'acide orthophosphorique.

- 15 Chaque composition résultante a été appliquée immédiatement pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs ou permanents, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

- 20 Les mèches de cheveux ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLE	pH DE TEINTURE	RESULTAT COLORIMETRIQUE
10	6,2 ± 0,2	Marron cuivré
11	5,5 ± 0,2	Irisé rouge
12	6 ± 0,2	Irisé cuivré
13	6,1 ± 0,2	Irisé cuivré
14	5,9 ± 0,2	Violine irisé
15	5,3 ± 0,2	Cuivré irisé
16	5,8 ± 0,2	Irisé rouge
17	5,9 ± 0,2	Marron cendré
18	5,9 ± 0,2	Violine

EXEMPLES 19 ET 20 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

- 25 On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	19	20
dichlorhydrate de pyrazolo- -[1,5-a] pyrimidine-3,7-diamine (base)	0,66	0,66
dichlorhydrate de 3-uréido aniline (coupleur)	0,67	-
3-uréido 1-diméthylamino benzène (coupleur)	-	0,54
Support de teinture 1 commun	(*)	(*)

(*) Support de teinture 1 commun :

Il est identique à celui utilisé dans les exemples 1 à 9 ci-dessus.

5

Les teintures ont ensuite été réalisées selon le procédé décrit précédemment pour les exemples 1 à 9 ci-dessus.

10

Les mèches de cheveux ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLE	pH DE TEINTURE	RESULTAT COLORIMETRIQUE
19	$10 \pm 0,2$	Bleu violine
20	$10 \pm 0,2$	violine

EXEMPLES 21 et 22 DE TEINTURE EN MILIEU ACIDE

15

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

20

25

COMPOSITION	21	22
dichlorhydrate de pyrazolo- -[1,5-a] pyrimidine-3,7-diamine (base)	0,66	0,66
dichlorhydrate de 3-uréido aniline (coupleur)	0,67	-
3-uréido 1-diméthylamino benzène (coupleur)	-	0,54
Support de teinture 2 commun	(*)	(*)

(*) Support de teinture 2 commun :

Il est identique à celui utilisé dans les exemples 10 à 18 ci-dessus.

5

Les teintures ont ensuite été réalisées selon le procédé décrit précédemment pour les exemples 10 à 18 ci-dessus.

10

Les mèches de cheveux ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLE	pH DE TEINTURE	RESULTAT COLORIMETRIQUE
21	$6 \pm 0,2$	Bleu violine
22	$6.2 \pm 0,2$	violine

EXEMPLES COMPARATIFS 23 à 30

15

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

Compositions	23	24 (**)	25	26 (**)	27	28 (**)	29	30 (**)
dichlorhydrate de pyrazolo- -[1,5-a] pyrimidine-3,7-diamine (base)	0,66		0,66		0,66		0,66	
trichlorhydrate de 4,5,6,7-tetrahydro pyrazolo-[1,5-a] pyrimidin-3-ylamine (base)		0,74		0,74		0,74		0,74
Résorcine (coupleur)	0,33	0,33						
2-méthyl 5-aminophénol (coupleur)			0,37	0,37				
6-hydroxy benzomorpholine (coupleur)					0,45	0,45		
4-hydroxy indole (coupleur)							0,40	0,40
Support de teinture 1 commun	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)

(*) Support de teinture 1 commun :

Il est identique à celui utilisé dans les exemples 1 à 9 ci-dessus.

(**) : Exemples ne faisant pas partie de l'invention

Les teintures ont ensuite été réalisées sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, selon le procédé décrit précédemment pour les exemples 1 à 9 ci-dessus.

- 5 La couleur des mèches a ensuite été évaluée dans le système MUNSSELL au moyen d'un colorimètre CM 2002 MINOLTA.

Les mèches de cheveux ainsi teintées ont ensuite été soumises à un test de résistance aux shampooings (machine automatique) :

- 10 Les mèches de cheveux ont été placées dans un godet que l'on a immergé dans une solution d'un shampooing standard à 37°C. Le panier a été soumis à un mouvement de va-et-vient vertical de fréquence variable ainsi qu'à un mouvement de rotation qui reproduisent l'action d'un frottement manuel, ce qui engendre la formation de mousse.

- 15 Après 3 minutes d'épreuve, on a retiré les mèches que l'on a rincées puis séchées. Les mèches teintées ont été soumises à 6 épreuves de shampooing consécutives.

- 20 La couleur des mèches a été ensuite évaluée à nouveau dans le système MUNSSELL au moyen d'un colorimètre CM 2002 MINOLTA de façon à déterminer la dégradation des colorations après ces 6 shampooings.

- 25 Selon la notation MUNSSELL, une couleur est définie par l'expression $H\ V\ /\ C$ dans laquelle les trois paramètres désignent respectivement la teinte ou Hue (H), l'intensité ou Value (V) et la pureté ou Chromaticité (C), la barre oblique de cette expression est simplement une convention et n'indique pas un ratio.

- 30 La différence de couleur entre deux mèches est calculée en appliquant la formule de NICKERSON : $\Delta E = 0,4\ Co\Delta H + 6\Delta V + 3\ \Delta C$, telle que décrite par exemple dans "Couleur, Industrie et Technique" ; pages 14-17 ; vol. n° 5 ; 1978.

- Dans cette formule, ΔE représente la différence de couleur entre deux mèches, ΔH , ΔV et ΔC représentent la variation en valeur absolue des paramètres H, V et C et Co représente la pureté de la mèche par rapport à laquelle on désire évaluer la différence de couleur.

- 35 Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLE	Couleur des cheveux avant les shampooings	Couleur des cheveux après les shampooings	Dégradation de la couleur			
			ΔH	ΔV	ΔC	ΔE
23	1.8 YR 3.2 / 3.7	1.4 YR 3.5 / 2.9	0.4	0.3	0.8	4.8
24 (**)	6.2 RP 3.1 / 4.7	7.1 RP 3.3 / 2.7	0.9	0.2	2.0	8.9
25	8.9 R 4.0 / 4.8	8.6 R 4.4 / 4.1	0.3	0.4	0.7	5.1
26 (**)	4.3 R 2.7 / 6.2	2.9 R 3.3 / 6.0	1.4	0.6	0.2	7.7
27	4.7 R 2.8 / 4.8	3.6 R 3.2 / 4.6	1.1	0.4	0.2	5.1
28 (**)	4.5 RP 2.4 / 3.1	3.5 RP 3.1 / 2.6	1.0	0.7	0.5	6.9
29	4.3 RP 2.6 / 3.9	3.7 RP 2.8 / 2.9	0.6	0.2	1.0	5.1
30 (**)	8.4 P 2.0 / 4.4	7.4 P 2.6 / 5.1	1.0	0.6	0.7	7.5

5

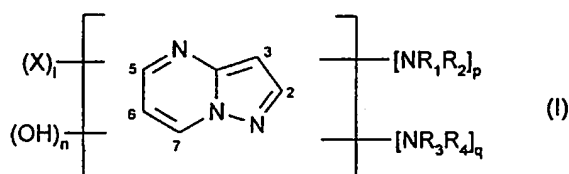
(**) : Exemples ne faisant pas partie de l'invention.

10 Ces résultats montrent que les compositions des exemples 23, 25, 27 et 29 conformes à l'invention, c'est à dire contenant du dichlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a] pyrimidine-3,7-diamine à titre de base d'oxydation, conduisent à une coloration résistant mieux aux shampooings que les compositions des exemples 24, 26, 28 et 30 ne faisant pas partie de l'invention, c'est à dire contenant du trichlorhydrate de 4,5,6,7-tetrahydro pyrazolo-[1,5-a] pyrimidin-3-ylamine à titre de base d'oxydation, tel que décrit par exemple dans la

15 demande de brevet allemand DE 4 133 957.

REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) ci-dessous à titre de base d'oxydation et/ou un de ses sels d'addition avec un acide ou une base et/ou une de ses formes tautomères lorsqu'il existe un équilibre tautomérique :



dans laquelle :

- 15 - R_1 , R_2 , R_3 et R_4 désignent, identiques ou différents un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical (C_1-C_4) alcoxy alkyle en C_1-C_4 , un radical amino alkyle en C_1-C_4 (l'amine pouvant être protégée par un acétyle, un uréido, un sulfonyl), un radical (C_1-C_4) alkyl amino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)$ alkyl] amino alkyle en C_1-C_4 (les dialkyls pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy (C_1-C_4) alkyl- ou di-[hydroxy (C_1-C_4) alkyl]-amino alkyle en C_1-C_4 ;

- 25 - les radicaux X désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical amino alkyle en C_1-C_4 , un radical (C_1-C_4) alkyl amino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)$ alkyl] amino alkyle en C_1-C_4 (les dialkyls pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy (C_1-C_4) alkyl ou di-[hydroxy (C_1-C_4) alkyl]amino alkyle en C_1-C_4 , un radical amino, un radical (C_1-C_4) alkyl- ou di- $[(C_1-C_4)$ alkyl]-amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;

- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;

- p vaut 0 ou 1 ;

- 35 - q vaut 0 ou 1 ;

- n vaut 0 ou 1 ;

sous réserve que :

- (i) la somme $p + q$ est différente de 0 ;

- 40 - (ii) lorsque $p + q$ est égal à 2 alors n vaut 0 et les groupes NR_1R_2 et NR_3R_4 occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

- (iii) et lorsque $p + q$ est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe NR_1R_2 (ou NR_3R_4) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7).

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) sont choisis parmi :

- 45 - le pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- le 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;

- le pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- le 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol
- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol
- 5 - le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol
- le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol
- le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
- le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
- 10 - le 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- le 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- le 2, 5, N 7, N 7-tétraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.
- 15 3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 20 4. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C₁-C₄, le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.
- 30 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.
- 35 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et des bases hétérocycliques différentes des dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I).
- 40 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 45 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct.
- 50 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition.
- 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 10, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates et les sels d'addition avec une base sont choisis parmi ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

13. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant, éventuellement en présence de catalyseurs d'oxydation.

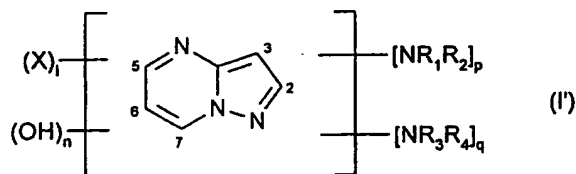
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que la coloration est révélée au seul contact de l'oxygène de l'air.

15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

16. Procédé selon la revendication 13 ou 15, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.

17. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

18. Dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, leurs sels d'addition avec un acide ou une base et leurs formes tautomères lorsqu'il existe un équilibre tautomérique, ayant pour formule :



35

dans laquelle :

- R₁, R₂, R₃ et R₄ désignent, identiques ou différents un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, un radical (C₁-C₄)alcoxy alkyle en C₁-C₄, un radical amino alkyle en C₁-C₄ (l'amine pouvant être protégée par un acétyle, un uréido, un sulfonyl), un radical (C₁-C₄)alkyl amino alkyle en C₁-C₄, un radical di-[(C₁-C₄)alkyl] amino alkyle en C₁-C₄ (les dialkyls pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy(C₁-C₄)alkyl- ou di-[hydroxy(C₁-C₄) alkyl]-amino alkyle en C₁-C₄;

45

- les radicaux X désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄, un radical

- polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, un radical amino alkyle en C₁-C₄, un radical (C₁-C₄)alkyl amino alkyle en C₁-C₄, un radical di-[(C₁-C₄)alkyl] amino alkyle en C₁-C₄ (les dialkyls pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy(C₁-C₄)alkyl ou di-[hydroxy(C₁-C₄)alkyl]amino alkyle en C₁-C₄, un radical amino, un radical (C₁-C₄)alkyl- ou di-[(C₁-C₄)alkyl]-amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;
- 5
- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
 - p vaut 0 ou 1 ;
- 10
- q vaut 0 ou 1 ;
 - n vaut 0 ou 1 ;
- sous réserve que :
- (i) la somme p + q est différente de 0 ;
 - (ii) lorsque p + q est égal à 2 alors n vaut 0 et les groupes NR₁R₂ et NR₃R₄ occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
- 15
- (iii) et lorsque p + q est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe NR₁R₂ (ou NR₃R₄) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ; à l'exception des composés suivants :
- 20
- le pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-6,7-diamine ;
 - le 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - le 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - le 2, 5, N 7, N 7-tétraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - le 2,3-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-6,7-diamine ;
- 25
- le 6-amino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol et de leurs sels d'addition.
19. Dérivés selon la revendication 18 choisis dans le groupe constitué par :
- le pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - le 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- 30
- le pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 - le 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ;
 - le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol ;
- 35
- le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol ;
 - le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol ;
 - le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol ;
- ainsi que leurs sels d'addition et leurs formes tautomères lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.
- 40

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 67, no. 3, 17 Juillet 1967 Columbus, Ohio, US; abstract no. 11498c, page 1097; XP002029042 * abrégé * & JP 06 703 174 A (SHIONOGI) ---	18
X	JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, vol. 77, no. 3, 1977, pages 386-393, XP002029041 W.E. KIRKPATRICK ET AL.: "3-Halo-5,7-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimid ines" * page 392; tableau I * ---	18
A	EP 0 433 854 A (BOEHRINGER MANNHEIM) * page 7, ligne 14 - page 10, ligne 2; revendications 1-19; exemple 20 * -----	1,2,18
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
		A61K C07D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
9 Avril 1997		Willekens, G
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.